

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04234053
PUBLICATION DATE : 21-08-92

APPLICATION DATE : 28-12-90
APPLICATION NUMBER : 02417067

APPLICANT : KYOCERA CORP;

INVENTOR : KUDOME MASAHIRO;

INT.CL. : G03G 9/08

TITLE : ELECTROSTATIC LATENT IMAGE DEVELOPING TONER

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a stabilized picture even in continuous printing and to improve the flowability and shelf stability by sticking conductive fine particles and nonconductive fine particles to the surface of the mother particle of the toner and sticking a specified amt. of weakly chargeable fine particles thereon.

CONSTITUTION: The weakly chargeable fine particles of hydrophobic silica, etc., are stuck to the toner mother particle coated with the conductive fine particles and nonconductive fine particles to the extent that the electrification amt. of the toner is controlled within $\pm 3\mu\text{c/g}$ and electrostatically deposited. Consequently, appropriate chargeability is imparted to the toner, a kind of conductive path is formed on the surface of the toner particle and in the particle, and the unwanted charge-up of the toner is prevented.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-234053

(43) 公開日 平成4年(1992)8月21日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/08		7144-2H 7144-2H	G 0 3 G 9/08	3 7 2 3 7 5

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平2-417067	(71) 出願人	000006633 京セラ株式会社 京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22
(22) 出願日	平成2年(1990)12月28日	(72) 発明者	清野 秀人 三重県度会郡玉城町野篠字又兵衛704番地 19 京セラ株式会社三重玉城工場内
		(72) 発明者	坂口 一彦 三重県度会郡玉城町野篠字又兵衛704番地 19 京セラ株式会社三重玉城工場内
		(72) 発明者	久留 正弘 三重県度会郡玉城町野篠字又兵衛704番地 19 京セラ株式会社三重玉城工場内
		(74) 代理人	弁理士 白村 文男

(54) 【発明の名称】 静電潜像現像用トナー

(57) 【要約】

【構成】 導電性微粒子および非導電性微粒子が表面に固着された固着トナー母粒子に、疎水性シリカなどの弱帯電性微粒子を、トナーの帯電量を±3 μc/gを超えて変化させない範囲で外添し、静電氣的に付着させる。

【効果】 多数枚プリント後も安定して高い画像濃度が得られるとともに、トナーの保存安定性および流動性が改善される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 バインダー樹脂を含むトナー母粒子の表面に、

(A) 導電性微粒子および

(B) 非導電性微粒子

を固着し、さらにこの固着トナー母粒子の帯電量を±3 $\mu\text{C/g}$ を超えて変化させない範囲で、(C)弱帯電性微粒子をトナー母粒子に対して0.2重量%以上の量で外添したことを特徴とする静電潜像現像用トナー。

【請求項2】 (C)弱帯電性微粒子が、疎水性シリカである請求項1記載の静電潜像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等の現像プロセスで用いられる静電潜像現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法は、従来から広く知られており、例えば、以下のようなステップを経て可視像が形成される。

【0003】 ① 光導電性絶縁体層上をコロナ放電等により均一に帯電せしめ、画像露光あるいはレーザー光の走査露光により選択的に光を照射し、照射部の帯電を消散せしめて静電潜像を形成する。

【0004】 ② この潜像をトナーと呼ばれる現像剤により可視化して可視像を形成する（現像工程）。

【0005】 ③ 可視像を直接あるいは他の紙などの基体に転写した（転写工程）後、定着する（定着工程）。

【0006】 いずれの場合においても、現像剤は、現像工程、転写工程、定着工程の成否に大きな影響を与え、ひいては、画像特性、装置のランニングコストなどを決定づけることから、きびしい特性が要求されている。

【0007】 現像剤は、その構成から見て、トナーとキャリアからなる二成分系現像剤と、トナー自体にキャリアとしての機能をもった一成分系現像剤とに大別され、現像方式から見てトナーが感光体の潜像担持部に付着される正規現像方式と、トナーが潜像の非担持面に付着する反転現像方式とに大別されるが、いずれの場合もトナーの帯電特性およびその安定な制御が重要な課題となる。

【0008】 トナー母粒子に対して、非導電性粒子、導電性粒子、荷電制御剤、顔料等を付着させることにより帯電量等のトナー特性を調整したり改善することについては、従来から報告されているが、いずれも一長一短があったり、本発明とは解決課題および技術的思惑を異にするものである。

【0009】 特開平1-112255号公報、同1-113761号公報、同1-113762号公報、同1-113764号公報：トナー粒子の表面に、アクリル系重合体等の有機微粒子およびシリカ等の無機微粒子を混合、付着させ、帯電性、定着性な

どを改善する。

【0010】 特開昭58-68048号公報：トナー粒子の表面に導電性有機微粉末を付着させ、さらにこの表面に無機微粉末を付着させて、トナーの高抵抗化を図るとともに流動性、耐ブロッキング特性を改善する。

【0011】 特開昭59-826号公報：トナー粒子の表面に特定のカーボンブラックを付着させて、高い画像濃度が得られる導電性トナーを得る。

【0012】 特開昭56-81853号公報：トナー粒子の表面に、シリコン樹脂、フッ素樹脂などの流動性樹脂微粒子を溶解・付着させ、流動性を改善する。

【0013】 特開昭57-129444号公報：磁性トナー粒子の表面に、高速流動化攪拌法によってカーボンブラック等の導電性微粒子を付着させ、絶縁性磁気ロール現像方式によってもカブリの少ない磁性トナーを得る。

【0014】 特開昭62-246073号公報：融点が45～135℃の結晶性ポリマーを含むトナー粒子の表面に、磁性体、荷電制御剤等のトナー成分としての微粒子を付着させ、これに機械的な衝撃力を与えてトナー粒子の表面に微粒子を打ち込んで保持させることにより、オフセット性などの定着特性を改善する。

【0015】 特開昭62-246074号公報：圧力定着用トナー粒子の表面に、特定の粒径範囲を有する磁性体、荷電制御剤等のトナー成分としての微粒子を付着させ、これに機械的な衝撃力を与えてトナー粒子の表面に微粒子を打ち込んで保持させることにより、トナーの圧力定着性を改善する。

【0016】 特開昭62-246075号公報：磁性トナー粒子に導電性微粒子を付着させ、これに機械的な衝撃力を与えることによって、トナー粒子の表面層に導電性粒子を打ち込んで保持させる。この結果、誘電現像方式に適した導電性磁性トナーが得られる。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、連続プリント時でも安定して画像が得られ、しかも流動性および保存安定性が改善されたトナーを提供するものである。

【0018】

【課題を解決するための手段】 本発明の静電潜像現像用トナーは、バインダー樹脂を含むトナー母粒子の表面に、

(A) 導電性微粒子および

(B) 非導電性微粒子

を固着し、さらにこの固着トナー母粒子の帯電量を±3 $\mu\text{C/g}$ を超えて変化させない範囲で、(C)弱帯電性微粒子をトナー母粒子に対して0.2重量%以上の量で外添したことを特徴とする。

【0019】

【実施態様】 本発明では、バインダー樹脂を含むトナー母粒子の表面に、(A)導電性微粒子と(B)非導電性微粒子の双方が固着される。

3

【0020】(A)導電性微粒子と帯電性の(B)非導電性微粒子とを組み合わせ、トナー母粒子表面に固着させることにより、適度の帯電性をトナーに付与することができる。しかも、(A)導電性微粒子が固着されトナー表面に安定に存在することにより、トナー粒子表面と内部に一種の導電路が形成され、トナーの不用なチャージアップが防止されるため、長期にわたって帯電特性が安定し、画像濃度が安定したトナーとなる。

【0021】さらに、適当量の(C)弱帯電性微粒子を外添してトナー表面に静電的に付着させることにより、画像濃度の安定性を損なうことなく、流動性および保存安定性を向上させることができた。

【0022】(A)導電性微粒子としては、カーボンブラック、 SnO_2 、 SiC 、導電性 TiO_2 などが用いられる。導電性 TiO_2 は、 TiO_2 微粒子の表面を ITO などの透明導電膜で被覆したものである。導電性微粒子は、抵抗が $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下のものが好ましく、また、粒径は $0.2 \mu\text{m}$ 以下が望ましい。

【0023】(B)非導電性微粒子は、トナーの帯電性を制御するものであり、トナーに要求される特性によって、正帯電性または負帯電性のものが用いられる。非導電性微粒子としては、平均粒径が $0.2 \mu\text{m}$ 以下のものが好適であり、具体的には、二酸化珪素、二酸化チタン等の負帯電性の無機系微粒子やアルミナ等の正帯電性の無機系微粒子、ポリスチレン、スチレン系共重合体、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂、各種アクリル共重合体、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、フッ素樹脂およびこれらの架橋物等の有機系微粒子(ビーズ)などが用いられる。

【0024】(A)、(B)両微粒子は、その合計量として、トナー母粒子に対して $0.5 \sim 6.0$ 重量%固着することが好ましく、より好ましくは $1.5 \sim 4.0$ 重量%である。この固着量が少なすぎると、母粒子表面に対する添加粒子の被覆率が小さく添加効果が十分でない。一方、多すぎると、母粒子表面に対して過剰添加となり未固定粒子が発生しやすくなる。

【0025】また、(A)、(B)両微粒子の固着割合は、(A)導電性微粒子の導電性や(B)非導電性微粒子の帯電性および比重にもよるが、重量比で(B)/(A) $=0.15 \sim 5.0$ の範囲が好ましい。

【0026】本発明では、(A)、(B)両微粒子をトナー母粒子の表面に固着させることが必要であり、単にトナー母粒子とこれら微粒子とを粉体混合しただけでは、所期の効果が得られず、安定して高い画像濃度を得ることができない。

【0027】トナー母粒子表面へのこれら微粒子の固着は、例えば、トナー母粒子、(A)導電性微粒子および(B)非導電性微粒子を同時に均一混合し、トナー母粒子の表面にこれら微粒子を静電的に付着させた後、機械的な衝撃力を与えてこれら微粒子をトナー母粒子中に打ち込む

4

ようにして固定することにより行なわれる。これら微粒子は、トナー母粒子中に完全に埋設されるのではなく、その一部をトナー母粒子から突き出すようにして固定される。その他、「従来の技術」の項に示した各公報に記載の方法によっても、微粒子をトナー母粒子の表面に固着させることができる。

【0028】また、先ずトナー母粒子に(A)導電性微粒子を混合、固着させた後、(B)非導電性微粒子を固着してもよく、この逆でもよい。

【0029】本発明では、(A)、(B)両微粒子が固着されたトナー母粒子に対してさらに、(C)弱帯電性微粒子を外添し、静電的に付着させる。

【0030】(C)弱帯電性微粒子は、トナー母粒子に対して 0.2 重量%添加することが必要であり、これによりトナーの流動性および保存安定性が改善される。また、弱帯電性の添加量は、外添前の固着トナー母粒子の帯電量を $\pm 3 \mu\text{C/g}$ を超えて変化させない量とする。帯電量の変動が $+3 \mu\text{C/g}$ を超えると画像濃度が低くなり、一方、 $-3 \mu\text{C/g}$ を超えて変動するとトナーの機内飛散が発生する。この帯電量の変動範囲を満たすためには、(C)弱帯電性微粒子の添加量は、 $0.2 \sim 1.0$ 重量%が好適である。

【0031】(C)弱帯電性微粒子としては、二酸化珪素、二酸化チタン、アルミナ等の微粒子が用いられ、平均粒径が $0.2 \mu\text{m}$ 以下のものが好適である。本発明のトナー母粒子としては、通常の構成のものが用いられ、例えば、バインダー樹脂、着色剤、荷電制御剤、オフセット防止剤などを配合することができる。

【0032】バインダー樹脂としては、スチレン-アクリル共重合体等のポリスチレン系樹脂に代表されるビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂などが用いられる。

【0033】着色剤としてはカーボンブラックをはじめ各種の顔料、染料が；荷電制御剤としては第4級アンモニウム化合物、ニグロシン、ニグロシン塩基、クリスタルバイオレット、1, 2型クロム合金錯塩染料等が；オフセット防止剤、定着向上助剤としては低分子量ポリプロピレン、低分子ポリエチレンあるいはその変性物等のオレフィンワックスなどが使用できる。

【0034】本発明のトナーは、一成分系現像剤として、また、キャリアと混合して二成分系現像剤として用いることができるが、特に、非磁性の一成分系または二成分系現像剤として用いることが好ましい。

【0035】

【発明の効果】本発明のトナーによれば、トナー母粒子の表面に、(A)導電性微粒子および(B)非導電性微粒子を固着させ、さらに(C)弱帯電性微粒子を静電付着させることにより、多数枚プリント後も安定して高い画像濃度が得られるとともに、トナーの流動性および保存安定性を改善することができる。

【0036】

【実施例】実施例1

スチレン/アクリル酸 n-ブチル共重合体(共重合比80/20)	85重量部
カーボンブラック(MA100, 三菱化成(株)製)	8重量部
ポリプロピレンワックス(ビスコール550P, 三洋化成工業(株)製)	4重量部
荷電制御剤(N-07, オリエント化学工業(株)製)	1重量部

【0037】上記混合物を混練後、ジェットミルで粉碎し、分級して平均粒径 $10\mu\text{m}$ のトナー母粒子を得た。* シェルミキサーで十分混合してトナー母粒子の表面に一に静電付着させた。

【0038】このトナー母粒子に、以下の微粒子をヘン* 【0039】

カーボンブラック(粒径 $0.03\mu\text{m}$)(商品名EC, アクゾ社製)	0.5重量%
ポリスチレン系ビーズ(粒径 $0.02\mu\text{m}$)	3重量%

【0040】ついで表面処理装置(ハイブリタイザー、奈良機械製作所製)を用い、機械的衝撃力によりトナー母粒子の表面にこれら微粒子を固着させ、固着母粒子を得た。

【0041】この固着トナー母粒子に、負帯電性疎水性シリカ(粒径 $0.2\mu\text{m}$)(SS-10, 日本シリカ(株)製) 0.3重量%をヘンシェルミキサーで十分混合して静電付着させ、実施例1のトナーを得た。

【0042】実施例2

実施例1と同じ固着トナー母粒子の表面に、同様に以下の微粒子を静電付着してトナーを得た。正帯電性疎水性シリカ(粒径 $0.02\mu\text{m}$)(NVK-2115, ヘキスト社製) 0.3重量%

【0043】比較例1

実施例1と同じ固着トナー母粒子を、微粒子を静電付着させることなく、そのまま比較例1のトナーとした。

【0044】比較例2

実施例1の固着トナー母粒子に、実施例1と同じ負帯電性疎水性シリカを0.1重量%静電付着させてトナーを得た。

【0045】比較例3

実施例1の固着トナー母粒子に、実施例1と同じ負帯電性疎水性シリカを0.8重量%静電付着させて、トナーを得た。

【0046】上記の実施例および比較例の各トナーについて、帯電量をブローオフ帯電量測定装置で測定し、結果を後記表1に示した。

【0047】次に、平均粒径 $60\mu\text{m}$ のフェライトキャリア100重量部に対して、上記の実施例または比較例のトナーを4重量部添加して二成分系現像剤とし、改造して帯電極性を制御した京セラ(株)製P-800レーザビームプリンタを用いて、連続プリントし、初期画像濃度および

5000枚連続プリント後の画像濃度をマクベス濃度計で測定し、その結果を表1に示した。また、併せて、流動性、保存性を評価し、トナーの機内飛散を目視で観察した。

【0048】1) 流動性の評価法(流動性指数) 振動フィル残渣法によった。

【0049】2) 保存性の評価法

50℃で200時間放置後、以下の基準で評価した。

◎：全く固まらない

○：部分凝集があるが、容易にほぐれる

△：凝集が多く、ほぐれない

×：完全に固まる

【0050】3) 機内飛散の評価法

5000枚プリント後、トナー落ちのレベルを目視観察する。

○：全く飛散がない

△：少量の飛散トナーが存在する

×：多量に飛散トナーが存在する

【0051】表1の結果から以下のことが判る。

30 (1) 静電付着微粒子のない比較例1のトナーは、画像濃度は安定しているが、流動性および保存性が悪い。

(2) これに対し、実施例1および実施例2のトナーは、画像濃度の安定性に加えて、流動性・保存性も向上しており良好であった。

(3) 比較例2のトナーは、静電付着微粒子の添加量が少ないため、流動性・保存性の改善がなされなかった。

(4) 比較例3は静電付着微粒子の添加量が多いため、帯電量が比較例1に対して約 $6\mu\text{C/g}$ 下がり、画像濃度が高くなった。流動性・定着性は改善されたが、反面、機内飛散の増大、定着性の悪化が発生した。

【0052】

【表1】

(5)

待開平4-234053

7

8

	帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	画像濃度		流動性指数 (%)	保存性	機内飛散
		初 期	5000枚後			
実施例 1	17.6	1.38	1.36	31	○	○
実施例 2	18.1	1.35	1.34	28	○	○
比較例 1	20.2	1.38	1.37	48	×	○
比較例 2	19.9	1.31	1.24	40	×	○
比較例 3	14.3	1.47	1.51	23	◎	×